

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-005249

(43)Date of publication of application : 11.01.1986

(51)Int.Cl.

G03C 7/32

(21)Application number : 59-125599

(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1984

(72)Inventor : MATSUNAGA SATOSHI

SASAKI TAKASHI

YOSHIMOTO SHINJI

MIZUKURA NOBORU

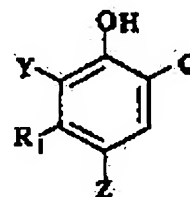
UEDA EIICHI

(54) COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE SILVER HALIDE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the heat and moisture resistances of an image by forming a photographic constituent layer contg. a (co)polymer having repeating units derived from a monomer represented by a specified general formula as a cyan dye forming polymer coupler on a support.

CONSTITUTION: A photographic constituent layer contg. a (co)polymer having repeating units derived from a monomer represented by the formula (where Y is halogen, R₁ is ≥ 2 C alkyl, Z is H or a group which can be eliminated by a coupling reaction with the oxidized product of a developing agent, and Q is a group contg. an ethylenic unsatd. group) as a cyan dye forming polymer coupler is formed on a support to obtain a color photographic sensitive silver halide material. Said cyan dye forming polymer coupler is usually incorporated into at least one photosensitive silver halide layer among photographic constituent layers.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-5249

⑬ Int. Cl.⁴

G 03 C 7/32

識別記号

庁内整理番号

6771-2H

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全21頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭59-125599

⑰ 出 願 昭59(1984)6月19日

⑱ 発 明 者	松 永 聡	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	佐 々 木 喬	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	吉 本 真 聖	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	水 倉 登	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	上 田 栄 一	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 出 願 人	小西六写真工業株式会 社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 市之瀬 宮夫		

明 細 書

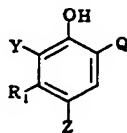
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に、下記一般式〔I〕で示される単量体から誘導される繰り返し単位を有する重合体または共重合体シアン色素形成性ポリマーカブラーを含有する写真構成層を有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔I〕



式中、Yはハロゲン原子を表わし、R₁は炭素原子数が2以上のアルキル基を表わし、Zは水素原子または現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱し得る基を表わし、Qはエチレン性不飽和基を含有する基を表わす。

8. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は芳香族第1級アミン系発色現像主薬の酸化体とカップリングして色素を形成しうるシアン色素形成性ポリマーカブラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料、特にハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

〔従来技術〕

減色法に基づくカラー写真画像の形成においては、一般に、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を像撮露光した後、シアンカブラー、マゼンタカブラーおよびイエローカブラーの存在下に芳香族第1級アミン系発色現像主薬を用いて発色現像処理することによつて行なわれる。その際、露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料のハロゲン化銀粒子は、発色現像主薬によつて銀に還元され、同時に生成する発色現像主薬の酸化体はカブラーとカップリング反応して、シアン色素、マゼンタ色素およびイエロー色素からなるカラー写真画像を形成する。

これらのカブラーは、内式発色法では、ハロゲ

ン化銀乳剤中に、また外式発色法では、発色現像液中に含有せしめられており、現在は、発色現像が一度ですむ簡単な内式カラー方式が多く用いられている。

イエロー色素画像を形成せしめるためには、例えば、アシルアセトアニリド、又はベンゾイルメタン系カプラーが使われ、マゼンタ色素画像を形成するためには、主として、ピラゾロン、ピラゾロベンツイミダゾール、シアノアセトフェノンまたはインダゾン系カプラーが使われ、シアン色素画像を形成するためには、主として、フェノール系カプラー、例えばフェノール類やナフトール類が使われる。

カプラーは、発色現像により単に色素画像を形成するだけでなく、例えば、発色現像性、良いこと、ハロゲン化銀乳剤への分散性および安定性が良いこと、また、形成された色素画像が光、熱、湿気等に対して長期にわたり高度の安定性を有していること、さらに、光吸収波長域が望ましい範囲にあること等の要件に合致していなければなら

ない。

ところで、多層構成からなるハロゲン化銀カラー写真感光材料では、各色素の混色を少なくし、色再現性をよくするためにそれぞれのカプラーを分離した層に固定することが必要である。

このカプラーの拡散防止の方法としては各種の方法が知られている。

その1つの方法はカプラーの分子中に、拡散を防ぐために長鎖の脂肪族基(拡散防止基)を導入するものである。この方法によるカプラーは、ゼラチン水溶液と混和しないためアルカリに可溶化させてゼラチン水溶液に添加するか、あるいは油溶性のバラスト基(拡散防止基)を持つたカプラーを界面活性剤の助けをかり、高沸点の有機溶剤と共にゼラチン水溶液中にコロイド粒子として分散することが必要である。このようなカプラーは、カプラー中の親水性基がゼラチンと相互作用を起こし、特に塗布工程中、増粘現象を引き起こすので高速均一塗布の障害になつたり、または乳剤中に結晶の析出を引き起こしたりする。また、高沸

点の有機溶剤を用いた場合には、乳剤層を軟化させるため多量のゼラチンを必要とし、その結果乳剤層の薄膜化が困難であつた。

一方、カプラーを耐拡散化する別の方法は、カプラー分子に重合可能な不飽和結合を含む基を導入した単量体カプラーを重合して得られるポリマーカプラーを用いる方法である。

ポリマーカプラーはラテックスの形で親水性コロイド組成物に加えるが、その方法には、次の方法がある。1つはカプラーモノマーを必要により他の共重合成分(コモノマー)と共に乳化重合法により重合し直接ラテックスを形成しこれをハロゲン化銀乳剤に加える方法であり、他の1つは、カプラーモノマーを必要により他の共重合成分(コモノマー)と共に溶液重合により重合し得られたポリマーカプラーを溶媒に溶解したのちこれをゼラチン水溶液中に分散しラテックスとする方法である。前者の乳化重合法については米国特許3,870,952号、および同4,080,211号にそれぞれ記載されている。また、後者の溶液重合方法

については、例えば米国特許3,451,820号に記載されている。このようなポリマーカプラーをラテックスの形で親水性コロイド組成物に加える方法は他の方法に比べて次のような多くの利点を有する。

まず、(1)ラテックスとされたポリマーカプラーは高濃度のカプラー単位を含むことができるので容易に高濃度のカプラーを乳剤に含有させることができる。(2)しかも、カプラーを分散させるための高沸点の有機溶剤を含ませなくともよいから薄膜化が可能である。(3)画像の鮮鋭性を向上させることができる。(4)ゼラチン水溶液の増粘現象が少ないから高速均一塗布が可能となる。(5)ポリマーカプラーはラテックス化されているため形成された膜の強度を劣化させることがない。(6)さらにポリマーカプラーは、高分子中にカプラー単位が組み込まれているため希望の層中に留まり他層に移行することがないから色素の混色の心配がなく、しかも乳剤膜の中でのカプラーの析出が少ない。

英国特許1,247,688号、米国特許3,451,

820号には、4当量マゼンタポリマーカブラーのラテックスをハロゲン化銀乳剤に加えた例が記載されており、また西独特許2725591号及び米国特許3926486号にはコンビーテングカブラーとの共重合体のラテックスの例が記載されている。また、米国特許3767412号にはシアンカブラーのラテックスが記載されている。

しかしながら、これらのポリマーカブラーのラテックスは上記のようなすぐれた多くの利点を有しているが、次のような改良すべき問題点を有しており、これらの改良が望まれている。

(1)発色現像処理後のカラー写真において、色素画像の光、熱および湿熱に対する堅牢性が低い。

(2)カップリング反応速度が遅いため十分に色素濃度および階調が得られず感度が低い。リサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure, 以下R.Dという)No.21728(1982)、特開昭59-19945号、同59-65844号には、シアン色素形成性カブラーモノマーとメタクリル酸、メタクリルアミド等を共重合させることによ

り、熱および湿熱に対する堅牢性が改良されることが示されているが、この熱および湿熱に対する堅牢性の改良は、もつばら共重合モノマーの効果によるものであり、根本的な解決はされておらず、未だ不充分である。

(発明の目的)

本発明は上記の如き問題に鑑み為されたものであり、本発明の第1の目的は、発色現像処理後のカラー写真において、熱および湿熱に対して堅牢な色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

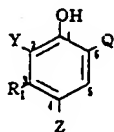
本発明の第2の目的は、発色性の優れた新規なシアン色素形成性ポリマーカブラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

本発明の第3の目的は、光に対して堅牢な色素画像を形成し、イエローステインを著しく改良したハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

(発明の構成)

本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、本発明の上記目的は、支持体上に、下記一般式〔I〕で示される単量体から誘導される繰り返し単位を有する重合体または共重合体シアン色素形成性ポリマーカブラーを含有する写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成されることを見出した。

一般式〔I〕



式中、Yはハロゲン原子を表わし、R₁は炭素原子数が2以上のアルキル基を表わし、Zは水素原子または現像主薬の酸化物とのカップリング反応により離脱し得る基を表わし、Qはエチレン性不飽和基を含有する基を表わす。

(発明の具体的説明)

一般式〔I〕において、Yで表わされるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、

臭素原子等を挙げることができ、このうち好ましくは、塩素原子、フッ素原子である。

一般式〔I〕において、R₁は炭素原子数が2以上のアルキル基を表わすが、好ましくは炭素原子数が2～8の直鎖又は分岐のアルキル基であり、さらに好ましくは、炭素原子数が2～4の直鎖又は分岐のアルキル基、例えば、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基である。R₁で表わされるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アリール基(例えば、フェニル基等)、ニトロ基、水酸基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基等)、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基等)、アルキルスルファモイル基(例えば、メチルスルファモイル基等)、カルボキシ基、アルキルカルバモイル基(例えば、

メチルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基等)、アルキルチオ基等が挙げられる。これらの置換基は前記 R_1 で表わされるアルキル基に2つ以上有することができ、このとき各置換基は同じであつても異なつていてもよい。

一般式〔I〕の R_1 は、好ましくは、置換基を有しない炭素原子数2~4のアルキル基である。

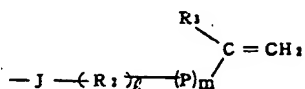
一般式〔I〕において、 Z で表わされる現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱する基としては、従来公知のものが用いられ、これらの離脱基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、スルホ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アニールオキシ基、複素環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、または複素環チオ基等を挙げることができ、このうち好ましいものは、ハロゲン原子またはアルコキシ基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、例え

ば、アニール基(例えば、フェニル基)、ニトロ基、水酸基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基)、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基)、アルキルスルファモイル基(例えば、メチルスルファモイル基)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、カルボキシ基、アルキルカルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基など)、アルキルチオ基、アルコキシアルキルカルバモイル基などが挙げられる。これらの置換基が2つ以上あるときは同じであつても異つてもよい。このうち好ましい離脱基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。

前記一般式〔I〕において、 Q で表わされるエチ

レン性不飽和基を含有する基は、更に詳しくは、下記一般式〔II〕で表わされる。

一般式〔II〕



式中、 J は一般式〔I〕における母核の6位に結合している $\text{—N}^{\text{R}_4}\text{CO—}$ 〔但し、 R_4 は水素原子また

は炭素原子数1~10のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、オクチル基等)を表わす。〕を表わし、好ましくは R_4 が水素原子で示される —NHCO— の場合である。 R_1 は炭素原子数1~20の直鎖又は分岐のアルキレン基、アリール基またはアラルキレン基を表わし、好ましくはアルキレン基である。 P は —OOC— 、または —NHCO— を表わし、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1~4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)を表わし、好ましくは水素原子、メチル基である。 ℓ 、 m はそれぞれ1または0を表

わす。

一般式〔II〕において、 R_1 で表わされる炭素原子数1~20の直鎖又は分岐のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、オクタメチレン基、テトラデシル基等が挙げられ、また、アリール基としては、例えば、 p -フェニレン基、 m -フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、さらにアラルキレン基として、例えば、ベンジリデン基等が挙げられる。

前記一般式〔II〕において、 ℓ と m の好ましい組み合わせ順位としては $\ell=0$ 、 $m=0$ ； $\ell=1$ 、 $m=1$ ； $\ell=1$ 、 $m=0$ である。

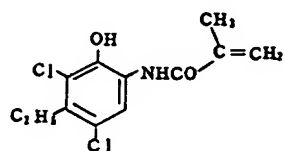
$\ell=1$ で、かつ $m=1$ の場合のときは、好ましくは R_1 はメチレン基、エチレン基、メチルメチレン基、プロピレン基であり、 p は —NHCO— であり、 R_2 は水素原子、塩素原子、またはメチル基を表わす場合特に水素原子である。また、 $\ell=0$ 、 $m=0$ の場合では、 J は —NHCO— であり、 R_1 は水素原子、塩素原子またはメチル基を表わす場合で

ある。

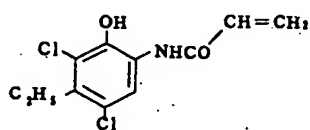
本発明に係るシアンカブラーモノマー（以下、本発明のカブラーモノマーと称する）を以下に例示するが本発明はこれらに限定されるものではない。

例示カブラーモノマー

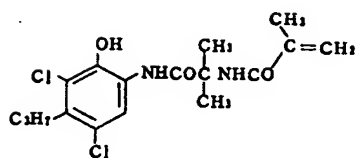
(1)



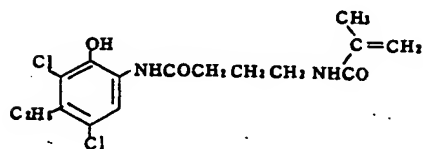
(2)



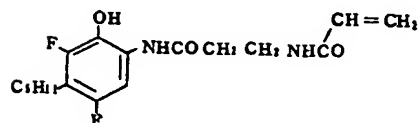
(7)



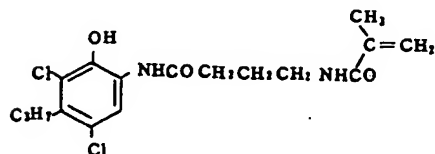
(8)



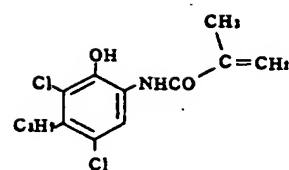
(9)



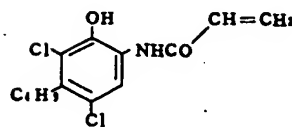
00



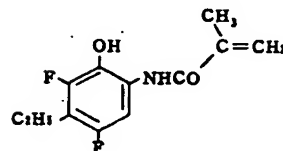
(3)



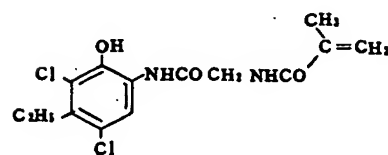
(4)



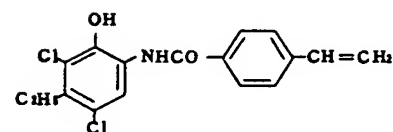
(5)



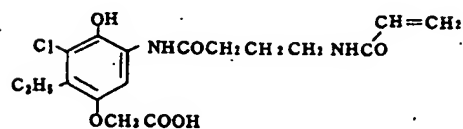
(6)



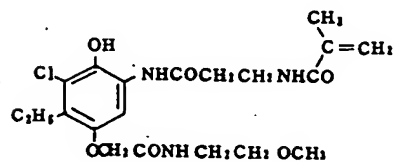
(11)



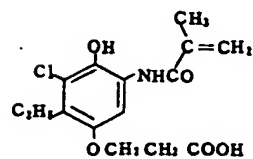
02



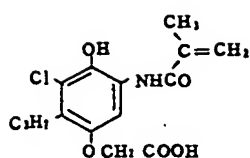
03



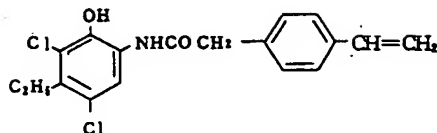
00



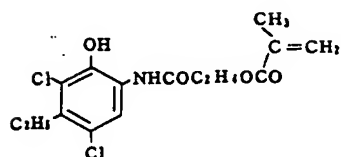
(15)



(16)



(17)



上記本発明のカブラーモノマーの代表的合成例を以下に示す。

合成例 1.

例示カブラーモノマー(3)の合成

ノール 2.0 g (0.1モル)を用いた以外は合成例 1と同様にして例示カブラーモノマー(1)を 1.5 g 得た。収率は 57%であつた。

融点 172~176℃

元素分析値 (C₁₂H₁₁O₂NCl₂)

理論値 C:52.78% H:4.43% N:4.86%

実測値 C:52.85% H:4.49% N:4.95%

合成例 3.

例示カブラーモノマー(8)の合成

水酸化ナトリウム 60 g (1.5モル)を含む水溶液 400 ml に α -アミノ酪酸 180.5 g (1.5モル)とニトロベンゼン 3 ml を攪拌しながら溶解し、水冷後メタクリル酸クロライド 172 g (1.85モル)と水酸化ナトリウム 72 g (1.8モル)を含む水溶液 200 ml とを同時に滴下した。反応終了後、反応液にアセトニトリル 800 ml を加え、次に濃塩酸 120 ml を加え酸性にした後にアセトニトリルで抽出した。アセトニトリル溶液を濃縮し、油状のメタクリロイル- α -アミノ酪酸 287.9 g を得た。

2,4-ジクロロ-5-プロピル-6-アミノフェノール 19.7 g (0.09モル)とニトロベンゼン 3 ml を含むジオキサン溶液 250 ml に炭酸水素ナトリウム 9 g を添加した。水冷下で攪拌を続けながらメタクリル酸クロライド 10.4 g (0.1モル)を発熱を抑制しながら滴下する。滴下終了後さらに1時間攪拌を続けた後に 50℃まで加熱し、その温度を1時間保持してから室温まで冷却した。このジオキサン反応液を水 2 l に注ぎ析出してくる沈殿を分別し、水冷したメタノールで洗浄を行った。更に得られた粗結晶をイソプロパノールで再結晶を行うことにより例示カブラーモノマー(3)を 14.7 g 得た。収率は 51.2%であつた。

融点 185~192℃

元素分析値 (C₁₁H₁₁NO₂Cl₂)

理論値 C:54.18% H:5.25% N:4.86%

実験値 C:54.42% H:5.81% N:4.72%

合成例 2.

例示カブラーモノマー(1)の合成

2,4-ジクロロ-5-エチル-6-アミノフェ

次いで上記方法により得られたメタクリロイル- α -アミノ酪酸 191 g (1モル)を酢酸エチル 2 l に加え、2,5-ジクロロ-3-エチル-6-アミノフェノールの塩酸塩 85 g (0.42モル)とピリジン 840 ml (8モル)を攪拌溶解し、水冷した。この酢酸エチル溶液に塩化チオニル 80 ml (0.88モル)を滴下した。反応終了後反応液に水 600 ml を加えた後に酢酸エチルで抽出し、抽出液を濃縮後アセトニトリルを加えて析出した結晶を分別後アセトニトリルで再結晶することにより例示カブラーモノマー(8)を 70.9 g 得た。収率は 47%であつた。

融点 120~125℃

元素分析値 (C₁₈H₁₇O₂N₂Cl₂)

理論値 C:58.49% H:5.61% N:7.80%

実測値 C:58.62% H:5.70% N:7.88%

合成例 4.

例示カブラーモノマー(6)の合成

水酸化ナトリウム 60 g (1.5モル)を含む水溶液 400 ml にグリシン 112.5 g (1.5モル)

とニトロベンゼン 8 ml を攪拌しながら溶解し、氷冷後メタクリル酸クロライド 17.2 g (1.65 モル) と水酸化ナトリウム 7.2 g (1.8 モル) を含む水溶液 200 ml とを同時に滴下した。反応終了後、反応液にアセトニトリル 800 ml を加え、次に濃塩酸 120 ml を加え酸性にした後にアセトニトリルで抽出した。アセトニトリル溶液を濃縮し N-メタクリロイルグリシン 9.0 g を得た。

次いで上記方法により得られた N-メタクリロイルグリシン 7.1 g (0.5 モル) を用いた以外は合成例 8 と同様にして例示カプラーモノマー (6) を 8.9 g 得た。収率は 56 % であった。

融 点 178~185°C

元素分析値 ($C_{11}H_{11}N_2O_2Cl_2$)

理 論 値 C: 50.78% H: 4.87% N: 8.46%

実 験 値 C: 50.63% H: 4.92% N: 8.42%

本発明に係るシアン色素形成性ポリマーカプラーは、前記一般式 (I) で表わされる単量体からなる繰返し単位のみからなる所謂ホモポリマーであっても、他の共重合し得るモノマーの 1 種以上

とからなるコポリマーであつてもよく、好ましくはコポリマーである。このコポリマーは、より好ましくは、前記一般式 (I) で示される単量体からなる繰返し単位が、重量比で全体の 5~85 重量% 含まれる場合であり、さらに好ましくは 15~75 重量% である。

本発明に係るカプラーモノマーも含めて、一般的にポリマーカプラーとして、共重合体を形成するために用いられるモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、オレフィン類、スチレン類、クロトン酸エステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類等が挙げられる。

これらのモノマーについて更に具体的に示すと、アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、

ロモノ-2-メトキシエチルアクリレート、1,1-ジクロロ-2-エトキシエチルアクリレート等が挙げられる。

メタクリル酸エステルの例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート、N-エチル-N-フェニルアミノエチルメタクリレート、2-(8-フェニルプロピルオキシ)エチルメタクリレート、ジメチルアミノフェノキシエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレ

2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、tert-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、2,2-ジメチル-8-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-iso-プロポキシアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアクリレート、 ω -メトキシポリエチレングリコールアクリレート (付加モル数 $n=9$)、1-ブ

ート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-iso-プロポキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレート、 ω -メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(付加モル数 $n=6$)、アリルメタクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩などを挙げることができる。

ビニルエステル類の例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテ-

ート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなどが挙げられる。

またオレフィン類の例としては、ジシクロベンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、2,8-ジメチルブタジエン等を挙げることができる。

スチレン類としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなどが挙げられる。

クロトン酸エステルの例としては、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシルなどが挙げられる。

またイタコン酸ジエステル類としては、例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

マレイン酸ジエステル類としては、例えば、マ-

レイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチルなどが挙げられる。

フマル酸ジエステル類としては、例えば、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチルなどが挙げられる。

その他のモノマーの例としては、次のものが挙げられる。

アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、tert-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、 β -シアノエチルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミドなど。

アリル化合物、例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、ラウリン酸アリル、安息香酸アリルな

ど。

ビニルエーテル類、例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなど。

ビニルケトン類、例えば、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトンなど。

ビニル異節環化合物、例えば、ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルトリアゾール、N-ビニルピロリドンなど。

グリシジルエステル類、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど。

不飽和ニトリル類、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど。

多官能性モノマー、例えば、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレートなど。

更に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、

マレイン酸、イタコン酸モノアルキル、例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど；マレイン酸モノアルキル、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど；シトラコン酸、ステレンスルホン酸、ビニルベンジルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸、例えば、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸など；メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸、例えば、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸など；アクリルアミドアルキルスルホン酸、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など；メタクリルアミドアルキルスルホン酸、例えば、2-メタクリルアミド-

2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など；アクリロイルオキシアルキルホスフェート、例えば、アクリロイルオキシエチルホスフェート、3-アクリロイルオキシプロピル-2-ホスフェートなど；メタクリロイルオキシアルキルホスフェート、例えば、メタクリロイルオキシエチルホスフェート、3-メタクリロイルオキシプロピル-2-ホスフェートなど；親水基を2ヶ有する3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。これらの酸はアルカリ金属（例えば、Na、Kなど）またはアンモニウムイオンの塩であつてもよい。さらにその他のモノマーとしては、米国特許第3,459,790号、同第3,438,708号、同第3,554,987号、同第4,215,195号、同第4,247,678号、特開昭57-205785号公報明細書等に記載されている架橋性モノマーを用いることができる。このような架橋性モノマーの例としては、

具体的にはN-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-(2-(2-アセトアセトキシエトキシ)エチル)アクリルアミド等を挙げることができる。

以下 余 白

本発明に係るシアン色素形成性ポリマーカブラーは、乳化重合法または溶液重合法により重合することができる。乳化重合法については、米国特許第4,080,211号、同第3,370,952号に、また親油性ポリマーカブラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許第3,451,820号に記載されている方法を用いることができる。

これらの方法はホモポリマーの形成およびコポリマーの形成にも応用でき、後者の場合、モノマーは液体モノマーであるとしてよく、乳化重合の場合には常態で固定単量体のための溶媒としても作用する。

乳化重合法において用いられる乳化剤としては、界面活性剤、高分子保護コロイドおよび共重合乳化剤が挙げられる。界面活性剤としては、当該分野において公知のアニオン活性剤、ノニオン活性剤、カチオン活性剤及び両性活性剤が挙げられる。アニオン活性剤の例としては、石ケン類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸

ナトリウム、シオクテルスルホコハク酸ナトリウム、ノニオン活性剤の硫酸塩が挙げられる。ノニオン活性剤の例としては、ポリオキシエチレンニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリル酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体等が挙げられる。またカチオン活性剤の例としては、アルキルピリジウム塩、第3アミン類等が挙げられる。また両性活性剤の例としては、ジメチルアルキルベタイン類、アルキルグリシン類等が挙げられる。また高分子保護コロイドとしてはポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。これらの保護コロイドは、単独で乳化剤として用いてもよく、また他の界面活性剤と組み合わせて用いてもよい。これらの活性剤の種類およびその作用については、Belgische Chemische Industrie、28,16~20(1963)に記載されている。

溶液重合法等によつて合成された親油性ポリマ

例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなど)、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、シオキサンの、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、塩化メチレン等を挙げることができ、これらの溶媒は2種以上混合して使用してもよい。

重合温度は、重合開始剤の種類、使用する溶媒の種類などを考慮して決定する必要があるが、通常は30~120℃の範囲である。

本発明のシアン色素形成性ポリマーの乳化重合法および溶液重合法に用いられる重合開始剤としては、以下に示すものが挙げられる。

乳化重合法に用いられる水溶性重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸ナトリウム、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)硫酸塩等の水溶性アゾ化合物、過酸化水素を用いることができる。

また、溶液重合法に用いられる親油性重合開始

剤カブラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散するには、まず親油性ポリマーカブラーを有機溶媒中に溶かしたのち、これをゼラチン水溶液中に分散剤の助けをかりて、超音波、コロイドミル等によりラテックス状に分散する。親油性ポリマーカブラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許第3,451,820号に記載されている。親油性ポリマーカブラーを溶解する有機溶媒としては、エステル類、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等、アルコール類、ケトン類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類等を用いることができる。またこれらの有機溶媒は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明のシアン色素形成性ポリマーカブラーを製造するにあつて重合に用いる溶媒としては、単量体および生成するポリマーカブラーの良溶媒であり、重合開始剤とも反応することなく、ラジカルに対する連鎖移動定数の小さなものが望ましい。具体的には、水、トルエン、アルコール(例

剤としては、例えば、アゾビスイソプロピロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸等の親油性アゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クロロベンジルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の親油性過酸化化合物等を挙げることができる。これらのうち、好ましくは、ベンゾイルパーオキシド、クロロベンジルパーオキシド、ラウリルパーオキシド等である。

これらの重合開始剤は、乳化重合法および溶液重合法において、モノマー全量に対して0.01~10重量%の範囲、好ましくは0.1~5重量%の範囲で含有せしめることができる。

次に本発明に係るシアン色素形成性ポリマーカブラーの製造について、以下に具体的に示すが、

本発明はこれらに限定されない。

シアン色素形成性ポリマーカブラーの合成 製造例(1)

例示カブラーモノマー(1)、メタクリルアミドおよび α -ブテルアクリレートからなる親油性ポリマーカブラーラテックスの製造

例示カブラー(1)のカブラーモノマー15g、メタクリルアミド5g、 α -ブテル、アクリレート15gを300mlのジオキサンに添加して窒素ガスを通気しながら攪拌下85℃まで加熱した後、ジオキサン10mlに溶解した2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル0.60gを加えたのちに5時間加熱を続け、室温まで冷却して反応を終了した。

次にこの反応生成物を飽和食塩水1.8ℓに注ぎ、析出する固体をろ取し、水で十分に洗浄した。この反応生成物を減圧下で加熱乾燥することによりポリマーカブラー28.7gを得た。このポリマーカブラーは元素分析より単量体カブラーの含有率が49.2%であつた。

次に下記(イ)および(ロ)の2種類の溶液を

調整した。

溶液(イ)

ゼラチンの5重量%水溶液(pH 5.7、35℃)300gを32℃に加熱し、ラウリル硫酸ナトリウムの10重量%水溶液10mlを加えて調整した。

溶液(ロ)

上記ポリマーカブラー20gを38℃において酢酸エチル100gに溶解して調整した。

次に溶液(ロ)を高速で攪拌中の防爆混合機に入れ、この中に溶液(イ)を急速に添加したのちに1分間混合機を停止し減圧にて酢酸エチルを留去した。このようにしてポリマーカブラーを希ゼラチン溶液中に分散しポリマーカブラーのラテックス(A)を得た。

製造例(2)

例示カブラーモノマー(1)、メタクリル酸およびメチルアクリレートからなる親油性ポリマーカブラーラテックスの製造

例示カブラーモノマー(2)10g、メタクリル酸4g、メチルアクリレート6gをイソプロパ

ノール500mlに添加して窒素ガスを通気しながら攪拌下沸点まで加熱した後イソプロパノール10mlに溶解したアゾビスイソブチロニトリル0.54gを加え重合を開始した。6時間反応した後室温まで冷却し、飽和食塩水2.5ℓに注ぎ析出する固体をろ取し水で十分に洗浄した。この反応生成物を減圧下で加熱乾燥することによりポリマーカブラーを18.7g得た。このポリマーカブラーは元素分析により単量体カブラーの含有率が50.4%であつた。

次いで、製造例(1)のポリマーカブラーと同様に処理してポリマーカブラーラテックス(B)を得た。

製造例(3)

例示カブラー(1)、アクリル酸およびメチルアクリレートからなる親水性ポリマーカブラーラテックスの合成

窒素ガス置換された蒸留水190mlにオレオイルメチルタウライド(ダイヤボンT:日本油脂株式会社製)10%水溶液4mlをメスピペットで加

える。内温を80℃、メカニカル攪拌装置により230rpmで攪拌する。脱気水5mlに溶解した過硫酸カリウム40mgを一度に加える。過硫酸カリウム添加後、1分後からエタノール100mlに加熱溶解し、例示カブラー(1)20g、アクリル酸7g、メチルアクリレート13gをカブラーモノマーの析出が起ころぬように40~50分かけて保温滴下ロータを用いて滴下する。モノマー滴下後、3時間30分、80℃加熱攪拌条件下にて反応を続ける。次いで油浴を90~95℃にあげ、未反応のメチルアクリレート、エタノールを水と共に留去管より除去する。反応後、1N水酸化ナトリウム水溶液でpHを6.0に調整後、分画分子量 2×10^4 のフィルター(東洋ウルトラフィルターUP-20)を用いて限外ろ過による濃縮を行ない固形分濃度7.4重量%のポリマーカブラーのラテックス(A')を得た。

また、電子顕微鏡による観察により得られたラテックス粒子の粒径は $0.053 \mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.003 \mu\text{m}$ (粒子数200個)と微粒子で、かつ

単分散のラテックス粒子系であることが確認された。元素分析よりポリマー中のカブラーモノマー含有率は50.2重量%であつた。

製造例(4)～(20)

下記第1表に記載されたカブラーモノマーおよびコモノマーを用いて溶液重合法(前記製造例(1)および(2)に準ずる。)によりポリマーカブラーのラテックスを製造した。

製造例(21)～(34)

下記第2表に記載されたカブラーモノマーおよびコモノマーを用いて乳化重合法(前記製造例(3)に準ずる。)によりポリマーカブラーラテックスを製造した。

以下余白

第 1 表

製造例	重合法	ポリマーカブラー					重合体中のカブラー含有率(重量%)
		ラテックス名	カブラーモノマー		コモノマー		
			例示No	使用量(g)	名 称	使用量(g)	
4	溶液重合	C	1	1.0	MA AA	7 3	50.6
5	"	D	2	1.5	BA AA	1.2 6	45.1
6	"	E	3	1.0	EA MAA	3 2	67.2
7	"	F	4	1.0	BA	1.2	45.1
8	"	G	5	5	EA AM	8 2	34.1
9	"	H	6	1.0	BA AA	7 3	51.1
10	"	I	6	1.0	BA	1.0	50.8
11	"	J	7	1.0	MA AA	7 3	50.2
12	"	K	8	1.0	BA MA	4 2	62.9
13	"	L	8	1.0	BA AA	1.0 5	40.7
14	"	M	9	1.0	BA MAM	9 1	49.8
15	"	N	10	1.5	EA MAA	8 2	40.3
16	"	O	11	5	BA AA	4 1	51.1
17	"	P	12	1.0	MMA AA	4 2	37.9
18	"	Q	13	5	MA AA	6 4	63.8
19	"	R	14	5	BA EA	4 1	51.0
20	"	S	15	1.0	BA MMA MAA	5 2 3	50.8

第 2 表

製造例	重合法	ポリマーカプラー					
		ラテックス名	カプラーモノマー		コモノマー		重合体中のカプラー含有率(重量%)
			例示No	使用量(%)	名 称	使用量(%)	
21	乳化重合	B'	2	10	BA AA	8 2	49.6
22	"	C'	3	10	MA AMPS	3 3	38.2
23	"	D'	4	10	EA MAA	5 3	56.0
24	"	E'	5	10	BA MAA	8 2	49.3
25	"	F'	6	10	BA MA	7 3	50.1
26	"	G'	7	10	BA AMPS	8 2	49.6
27	"	H'	8	15	EA AA	3 2	67.1
28	"	I'	9	10	MA AM	10 2	46.7
29	"	J'	10	10	BA MAA	8 3	47.2
30	"	K'	11	15	PA AA	8 2	60.5
31	"	L'	12	5	MA EA	4 2	46.1
32	"	M'	13	10	EA AM	7 3	51.2
33	"	N'	14	5	BA AA	7 3	33.9
34	"	O'	15	5	MMA MA	4 4	39.2

但し、第1表および第2表中のコモノマーの略記号は以下の通りである。

MMA: メチルメタクリレート

MA: メチルアクリレート

EA: エチルアクリレート

PA: n-プロピルアクリレート

BA: n-ブチルアクリレート

AA: アクリル酸

MAA: メタクリル酸

AM: アクリルアミド

MAAM: メタクリルアミド

AMPS: 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム

本発明に用いられるシアン色素形成性ポリマーカプラーは写真構成層に含有せしめられ通常、写真構成層のうちハロゲン化銀を有する少なくとも一つのハロゲン化銀感光性層に添加され、一般的には赤感性ハロゲン化銀感光性層に添加されるものであるが、色再現性改良等の目的に応じて、緑感性あるいは青感性層等の他の感色性を有するハ

ロゲン化銀感光性層に添加されてもかまわない。さらには、発色現像主薬の酸化体の層間移動を考慮して、ハロゲン化銀感光性層に隣接して写真構成層を形成する非感光性層に添加されてもよい。

本明細書において用いられる写真構成層は、上述したように、ハロゲン化銀を含有する感光性層と中間層等の非感光性層の両者を含むものである。また感光性層は、感色性が実質的に同一であり感光度が異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から構成されていてよい。さらにこれら複数のハロゲン化銀乳剤層は、その中間に非感光性の親水性コロイド層を有していてもよい。

本発明のシアン色素形成性ポリマーカプラーラテックスは、単独であるいは2種以上を混合して使用でき、また2種以上を共重合して使用することもできる。

本発明のシアン色素形成性ポリマーカプラーラテックスは、英国特許995,363号、同995,364号、同1,104,658号、米国特許3,515,557号、同3,451,820号、

同 4, 2 1 5, 1 9 5 号、同 2, 8 7 0, 0 1 2 号、
同 4, 0 8 0, 2 1 1 号、同 3, 9 2 6, 4 3 6 号、特開
昭 5 2 - 1 5 3, 7 3 7 号、同 5 8 - 1 7 9, 8 3 8
号、同 5 2 - 2 1 1, 7 5 6 号、同 5 9 - 4 0, 6 4 3
号、同 5 9 - 6 5, 8 8 4 号に記載されたシアンボ
リマーカブラーラテックスと併用することもでき
る。

また、本発明のシアン色素形成性ポリマーカブ
ラーラテックスに疎水性シアンカブラーと併用す
ることができる。併用し得る疎水性シアンカブラ
ーとしては、例えば、米国特許 2, 3 6 9, 9 2 9 号、
同 2, 4 3 4, 2 7 2 号、同 2, 4 7 4, 2 9 3 号、
同 2, 5 2 1, 9 0 8 号、同 2, 8 9 5, 8 2 6 号、
同 3, 0 3 4, 8 9 2 号、同 3, 3 1 1, 4 7 6 号、
同 3, 4 5 8, 3 1 5 号、同 3, 4 7 6, 5 6 3 号、
同 3, 5 8 3, 9 7 1 号、同 3, 5 9 1, 3 8 3 号、
同 3, 7 6 7, 4 1 1 号、同 4, 0 0 4, 9 2 9 号、西独
特許出願 (O L S) 2, 4 1 4, 8 3 0 号、
同 2, 4 5 4, 3 2 9 号、特開昭 4 8 - 5 9, 8 3 8 号、
同 5 1 - 2 6, 0 3 4 号、同 4 8 - 5, 0 5 5 号、

溶媒としては、例えば、米国特許 2, 3 2 2, 0 2 7
号、同 2, 5 3 3, 5 1 4 号、同 2, 8 3 5, 5 7 9 号、
同 3, 2 8 7, 1 3 4 号、同 3, 9 3 6, 3 0 3 号、
同 2, 3 5 3, 2 6 2 号、同 2, 8 5 2, 3 8 3 号、
同 3, 5 5 4, 7 5 5 号、同 3, 6 7 6, 1 3 7 号、
同 3, 6 7 6, 1 4 2 号、同 3, 7 0 0, 4 5 4 号、
同 3, 7 4 8, 1 4 1 号、同 3, 8 3 7, 8 6 3 号、
特公昭 4 6 - 2 3 2 3 3 号、特開昭 4 7 - 1 0 3 1
号、同 5 1 - 2 7 9 2 1 号、同 5 1 - 2 7 9 2 2
号、同 5 1 - 2 6 0 3 5 号、同 5 1 - 2 6 0 3 6
号、同 5 3 - 1 5 2 1 号等に記載されており、具
体的には、ジブチルフタレート、ジオクチルフタ
レート、ジフェニルホスフエート、トリフェニル
ホスフエート、トリクレシルホスフエート、ジオ
クチルブチルホスフエート、ジエチルラウリルア
ミド、ジブトキシエチルサクシネート、ジオクチ
ルアセレート、トリメチン酸トリブチル、安息香
酸オクチル、アセチルクエン酸トリブチルなどを
挙げられる。

本発明の感光材料には親水性コロイド層に紫外

同 5 1 - 1 4 6, 8 2 8 号、同 5 2 - 6 9, 6 2 4 号、
同 5 2 - 9 0, 9 3 2 号、記載のものである。

また、本発明のシアン色素形成性ポリマーカブ
ラーにカラードカブラーと併用できる。併用し得る
カラードカブラーとしては、例えば、米国特許
2, 5 2 1, 9 0 8 号、同 3, 0 3 4, 8 9 2 号、特公昭
4 4 - 2 0 1 6 号、同 3 8 - 2 2 3 3 5 号、
同 4 2 - 1 1 3 0 4 号、同 4 4 - 3 2 4 6 1 号、
特開昭 5 1 - 2 6 0 3 4 号、同 5 2 - 4 2 1 2 1
号、西独特許出願 (O L S) 2, 4 1 8, 9 5 9 号に
記載のものを使用できる。

本発明のシアン色素形成性ポリマーカブラーを
含有する感光材料においては、現像主薬の酸化体
より形成される染料の色調を整えるために、水と
は混和しない高沸点有機溶媒を併用してもよく、
その添加量はポリマーカブラーラテックス 1 g あ
たり 1 cc 以下が好ましく、更に好ましくは、
0.5 cc 以下であり、全く添加しなくてもよい。

本発明のシアン色素形成性ポリマーカブラーを
含有する感光材料において併用しうる高沸点有機

線吸収剤を含有させることができ、例えば、米国
特許 3, 5 3 3, 7 9 4 号記載のベンゾトリアゾール
化合物、米国特許 3, 3 1 4, 7 9 4 号、
同 3, 3 5 2, 6 8 1 号に記載の 4 - チアゾリドン化
合物、特開昭 4 6 - 2 7 8 4 号記載のベンゾフェ
ノン化合物、米国特許 3, 7 0 5, 8 0 5 号記載のケ
イヒ酸エステル化合物、米国特許 3, 4 9 9, 7 6 2
号記載のベンゾオキサゾール化合物、 α -ナフト
ール化合物、ブタジエン化合物などがある。

本発明のシアン色素形成性ポリマーシアンカブ
ラーは単独で、あるいは 2 種以上を併用すること
ができる。

本発明のシアン色素形成性ポリマーカブラーを
ラテックスにする場合には種々の添加剤を含浸さ
せることができ、例えば Research Disclosure
1 8 8 1 5、特開昭 5 6 - 5 5 4 3 号、同 5 6 -
8 1 8 3 5 号に記載されている。含浸とは疎水性
物質がポリマーラテックス粒子の表面に吸着およ
び/または内部に含まれる状態をいい、その含浸
方法としては例えば、米国特許 2, 7 7 2, 1 6 3 号、

向 4, 1 9 9, 3 6 3 号、Research Disclosure 1 5 9 3 0、特開昭 5 4 - 3 2 5 5 2 号、向 5 4 - 1 0 7 9 4 1 号、向 5 4 - 1 1 0 2 4 7 号に述べられている。これらの方法によつて含浸せらるる写真用疎水性物質とは例えばカラーカプラー、競争カプラー、現像剤、現像剤ブレカーサー、現像抑制剤、現像抑制剤ブレカーサー、紫外線吸収剤、染料、染料放出剤、現像促進剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、褪色防止剤などがある。尚、紫外線吸収剤としては、例えばベンゾトリアゾール化合物、4-チアゾリドン化合物、ベンゾフェノン化合物、ケイヒ酸エステル化合物、ブタジエン化合物、ベンゾオキサゾール化合物、 α -ナフトール化合物などがある。

本発明に用いるシアン色素形成性ポリマーカプラーの添加量は、前記写真構成層のうち感光性層に添加される場合は、カプラーモノマー換算でハロゲン化銀 1 モル当り、0.005 ~ 1 モル、好ましくは 0.01 ~ 0.5 モルの範囲であり、前記隣接する非感光性層に添加される場合は、ハロゲン化

銀 1 モル当り、0.2 モル以下、好ましくは 1×10^{-4} ~ 0.1 モルの範囲である。

これらのハロゲン化銀粒子は、粗粒のものでも微粒のものでもよく、粒径の分布は狭くても広くてもよい。また、これらのハロゲン化銀粒子の結晶は、正常晶、双晶でもよく、 $[100]$ 面と $[111]$ 面の比率は任意のものが使用できる。更に、これらのハロゲン化銀粒子の結晶構造は、内部から外部まで均一なものであつても、内部と外部が異質の層状構造をしたものであつてもよい。また、これらのハロゲン化銀は潜像を主として表面に形成する型のものでも、粒子内部に形成する型のものでもよい。これらのハロゲン化銀粒子は当業界において慣用されている公知の方法によつて調整することができる。

本発明において用いられるハロゲン化銀乳剤は可溶性塩類を除去するのが好ましいが、未除去のものも使用できる。また、別々に調整した 2 種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して使用することもできる。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤層のバインダーとしては、従来知られたものが用いられ、例えばゼラチン、フェニルカルバミル化ゼラチン、アシル化ゼラチン、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体等、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸アミド等の高分子非電解質、アルギン酸塩、ポリアクリル酸塩等の酸性高分子物質、ホフマン転位反応によつて処理したポリアクリルアミド、アクリル酸と N-ビニルイミダゾールの共重合体等の高分子両性電解質、米国特許 4, 2 1 5, 1 9 5 号に記載の架橋性ポリマー等が挙げられる。又分散された疎水性高分子物質、例えばポリアクリル酸ブチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル等のラテックスを含んでもよい。これらのバインダーは必要に応じて 2 つ以上の相溶性混合物として使用することができる。

上述のハロゲン化銀粒子をバインダー液中に分散せしめたハロゲン化銀写真乳剤は、化学増感剤により増感することができる。本発明において有

利に併用して使用できる化学増感剤は、貴金属増感剤、硫黄増感剤、セレン増感剤及び還元増感剤の 4 種に大別される。

貴金属増感剤としては、金化合物およびルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金などの化合物を用いることができる。

なお、金化合物を使用するときには更にアンモニウムチオシアネート、ナトリウムチオシアネートを併用することができる。

硫黄増感剤としては、活性ゼラチンのほか、硫黄化合物を用いることができる。

セレン増感剤としては、活性及び不活性セレン化合物を用いることができる。

還元増感剤には、第 1 スズ塩、ポリアミン、ビスアルキルアミノスルフィド、シラン化合物、イミノアミノメタンスルフィン酸、ヒドラジニウム塩、ヒドラジン誘導体がある。

さらに又、このハロゲン化銀は所望の波長域に光学的に増感することができ、例えばモノメチン色素、トリメチン色素等のシアン色素あるいは

メロシアン色素等の光学増感剤で単独あるいは併用して光学的に増感することができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、前述した添加剤以外に安定剤、現像促進剤、硬膜剤、界面活性剤、汚染防止剤、潤滑剤、紫外線吸収剤、ホルムアルデヒドガスによる写真性能劣化を防止するための特公昭46-34675号、同45-13753号、同48-38418号、同51-23908号、特開昭48-53725号、同58-10738号、同58-79248号等に記載のホルマリンスカベンジャーその他写真感光材料に有用な各種の添加剤が用いられる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料はハロゲン化銀乳剤層の他に保護層、中間層、フィルター層、ハレーション防止層、バッキング層等の補助層を適宜設けることができる。

支持体としてはプラスチックフィルム、プラスチックラミネート紙、パライタ紙、合成紙等従来知られたものを写真感光材料の使用目的に応じて適宜選択すればよい。これらの支持体は一般に写

キシエテル)アミノトルエン等が挙げられる。これらの発色現像主薬は単独であるいは2種以上を併用して、また必要に応じて白黒現像主薬、例えばハイドロキノン、フェニドン等と併用して用いられる。更に発色現像液は、一般にアルカリ剤、例えば水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム等を含み、更に種々の添加剤、例えばハロゲン化アルカリ金属、例えば臭化カリウム、あるいは現像調節剤、例えばシトラジン酸等を含有しても良い。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、親水性コロイド層中に、前記の発色現像主薬を、発色現像主薬そのものとして、あるいは、そのブレカーサーとして含有していてもよい。発色現像主薬ブレカーサーは、アルカリ性条件下、発色現像主薬を生成しうる化合物であり、芳香族アルデヒド誘導体とのシッフベース型ブレカーサー、多価金属イオン錯体ブレカーサー、フタル酸イミド誘導体ブレカーサー、リン酸アミド誘導体ブレカーサー、シュガーアミン反応物ブレカーサー、ウ

乳剤層との接層を強化するために下引加工が施される。

かくして構成された本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、露光した後、発色現像するために種々の写真処理方法が用いられる。本発明に用いられる好ましい発色現像液は、芳香族第1級アミン系発色現像主薬を主成分とするものである。この発色現像主薬の具体例としては、p-フェニレンジアミン系のものが代表的であり、例えばジエチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、モノメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン塩酸塩、2-アミノ-5-(N-エチル-N-ドデシルアミノ)-トルエン、2-アミノ-5-(N-エチル-N-β-メタンシルホンアミドエチル)アミノトルエン塩酸塩、4-(N-エチル-N-β-メタンシルホンアミドエチルアミノ)アニリン、4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)アニリン、2-アミノ-5-(N-エチル-β-メ

レタン型ブレカーサーが挙げられる。これら芳香族第1級アミン発色現像主薬のブレカーサーは、例えば米国特許3,342,599号、同第2,507,114号、同第2,695,234号、同第3,719,492号、英国特許第803,783号明細書、特開昭53-135628号、同54-79035号の各公報、リサーチ・ディスクロージャー誌15159号、同12146号、同13924号に記載されている。

これらの芳香族第1級アミン発色現像主薬又はそのブレカーサーは、現像処理する際に十分な発色が得られる量を添加しておく必要がある。この量は感光材料の種類等によつて大分異なるが、おおむね感光性ハロゲン化銀1モル当り0.1モルから5モルの間、好ましくは0.5モルから3モルの範囲で用いられる。これらの発色現像主薬またはそのブレカーサーは、単独でまたは、組合せて用いることもできる。これらの現像主薬またはそのブレカーサー等の添加剤を写真感光材料中に内蔵するには、水、メタノール、エタノール、アセト

ン等の適当な溶媒に溶解して加えることもでき、又、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレシルフオスフエート等の高沸点有機溶媒を用いた乳化分散液として加えることもでき、リサーチ・ディスクローシャー誌14850号に記載されているようにラテックスポリマーに含浸させて添加することもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には通常、発色現像後に漂白および定着、または漂白定着、ならびに水洗が行なわれる。漂白剤としては、多くの化合物が用いられるが、中でも鉄(III)、コバルト(III)、錫(II)など多価金属化合物、とりわけ、これらの多価金属カチオンと有機酸の錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸のようなアミノポリカルボン酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、ジグリコール酸、ジチオグリコール酸などの金属錯塩あるいはフェリシアン酸塩類、重クロム酸塩などが単独または適当な組合わせで用いられる。

実施例 1

両面をポリエチレンでラミネートされた紙支持体上に次の第1層(最下層)~第6層(最上層)として第1表に示す組成を有するゼラチン水溶液を順次塗布してハロゲン化銀感光材料を作製した。各層には第1表に示す化合物以外に界面活性剤、ゼラチンの硬膜剤を添加した。これを試料(1)とする。

試料(1)の第5層に含有されるシアンカプラー(1)およびジブチルフタレートの添加量を第4表に示す様にした以外は試料(1)と同様にして試料(2)~(10)を作製した。ただし、試料(2)~(15)の各試料では第5層に含有されるシアン色素形成カプラー部位は試料(1)と同一になる様に調整した。

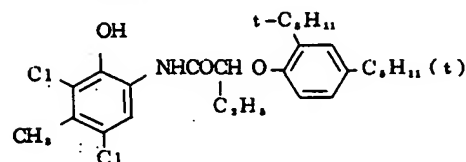
各試料について通常の方法でウエツジ露光した後下記に現像処理を行った。

以下余白

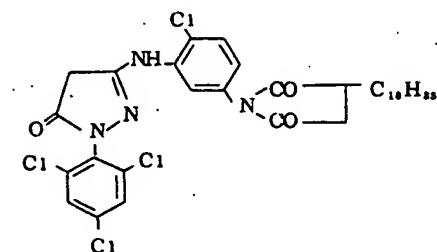
第 3 表

層 構 成	塗 布 液 組 成	塗 布 量
第6層(保護層)	ゼラチン	
第5層(赤感層)	シアンカプラー	420mg/m ²
	ジブチルフタレート	350mg/m ²
	塩臭化銀(臭化銀60モル%)	340mg/m ²
第4層(中間層)	紫外線吸収剤	800mg/m ²
	ジブチルフタレート	300mg/m ²
第3層(緑感層)	マゼンタカプラー	220mg/m ²
	トリクレシルホスフエート	220mg/m ²
	塩臭化銀(臭化銀60モル%)	310mg/m ²
第2層(中間層)	ゼラチン	
第1層(青感層)	イエローカプラー	250mg/m ²
	ジオクチルフタルフオスフエート	120mg/m ²
	塩臭化銀(臭化銀70モル%)	400mg/m ²
ポリエチレンで被覆した紙支持体		

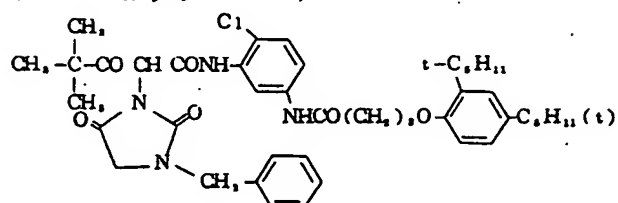
シアンカプラー(A)



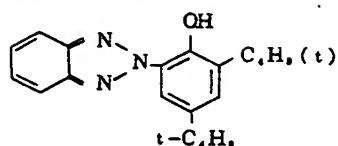
マゼンタカプラー(B)



イエローカプラー(C)



紫外線吸収剤



処理工程	処理温度	処理時間
発色現像	38℃	3分30秒
漂白定着	38℃	1分30秒
水洗	38℃	2分

〔発色現像液組成〕

ベンジルアルコール	15 ml
ヘキサメタリン酸ナトリウム	2.5 g
無水亜硫酸ナトリウム	1.85 g
ホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	39.10 g
臭化カリウム	0.60 g
N-エチル-N-(2-(メタン スルホンアミドエチル))-3- メチル-4-アミノアニリン硫酸 塩	5.0 g

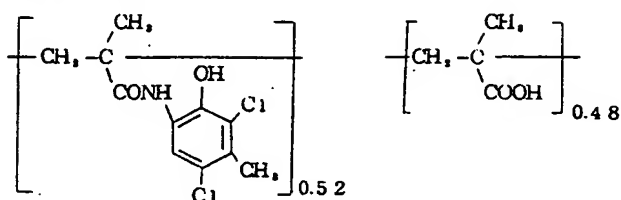
水を加えて1ℓに仕上げ、水酸化ナトリウムで
 pH 10.3に調整した。

〔漂白定着液組成〕

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄アンモニウム	61.0 g
エチレンジアミンテトラ酢酸2アンモニウム	5.0 g
チオ硫酸アンモニウム	12.45 g
メタ重亜硫酸ナトリウム	13.3 g
亜硫酸ナトリウム	2.7 g

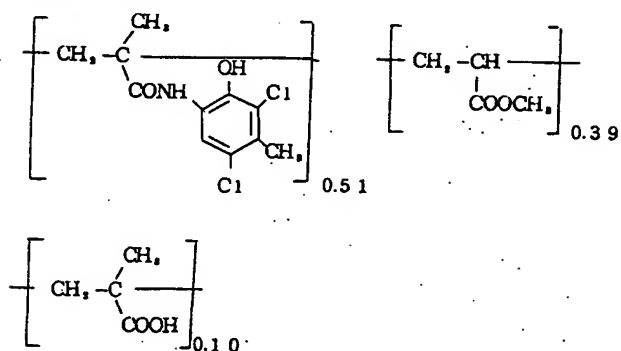
水を加えて1ℓに仕上げ、pHを5.6に調整し
 た。

比較カプラー(1)



以下余白

比較カプラー(2)



以下余白

第 4 表

試料	カプラー	ジブチルフタレート ¹⁾ 添加量 (mg/m ²)	カブリ	最高濃度
1 比較例	シアンカプラー(A)	350	0.12	2.87
2 "	比較カプラー(1)	0	0.14	2.84
3 "	"	175	0.13	2.83
4 "	比較カプラー(2)	0	0.13	2.92
5 本発明	A	0	0.09	3.10
6 "	B	0	0.09	3.09
7 "	C	0	0.10	3.13
8 "	C	175	0.10	3.16
9 "	D	175	0.09	3.11
10 "	E	0	0.10	3.09
11 "	H	0	0.09	3.12
12 "	K	0	0.10	3.08
13 "	J	0	0.10	3.09
14 "	F'	175	0.10	3.14
15 "	H'	175	0.10	3.13

第 5 表

次に発色現像処理後の試料(1)~(15)を80℃でほぼ乾燥条件下で4週間保存後のシアン色素面像の濃度と初期濃度とを比較した濃度低下率の測定結果を第5表に示す。また、発色現像処理後の試料(1)~(15)にキセノンフエドメータを2週間照射し、Yステインの測定を行った。結果は試料(1)の測定値に対する改良の度合いを相対値として第5表に示す。なお、Yステイン改良度(%)は次式で示される。

Yステイン改良度(%)

$$= \frac{\text{試料(1)のYステイン増加分}}{\text{試料(2)~(15)のYステイン増加分}} \times 100$$

以下余白

試 料	80℃、4週間		Yステイン改良度 (相対値)
	D _{1.0}	D _{max} ¹⁾	
1 比較例	62%	64%	—
2 "	10%	12%	120%
3 "	15%	17%	120%
4 "	9%	10%	120%
5 本発明	5%	4%	280%
6 "	6%	5%	270%
7 "	5%	5%	290%
8 "	6%	5%	280%
9 "	5%	6%	270%
10 "	5%	6%	260%
11 "	4.5%	6%	280%
12 "	5%	4%	280%
13 "	5%	6%	260%
14 "	6%	6%	260%
15 "	5%	5%	290%

1) 最高濃度

第5表から明らかなように、本発明のポリマーシアンカプラーを用いた試料では、80℃でほぼ乾燥状態で、4週間保存した場合は全濃度域にわたって、濃度の低下の度合いが著しく低く、きわめて良好な保存性を有していた。またYステインについては、従来のポリマーシアンカプラーを用いた比較試料に比べて2倍以上のYステインの改良効果が見られた。

実施例2

トリアセチルセルローズ支持体上に第6表に示す化合物を含有するゼラチン水溶液を塗布することにより第1層(最下層)~第6層(最上層)からなる多層ハロゲン化感光材料を作製した。各層には第6表に示す化合物以外に界面活性剤、ゼラチンの硬膜剤を添加した。これを試料(16)とする。

試料(16)の第1層に含有されるシアンカプラーおよびジブチルフラートの添加量を第7表に示す様にした以外は試料(16)と同様にして試料(17)~(25)を作製した。ただし、試

料(17)~(25)の各試料では第1層に含有されるシアン色素形成カプラーと同一モル数になるようにしてそれぞれの試料を調整した。

各試料について通常の方法でウェツジ露光した後下記に現像処理を行った。

処理工程(38℃)	処理時間
第1現像	6分
第1水洗	2分
反転	2分
発色現像	6分
調整	2分
漂白	6分
定層	4分
最終水洗	4分
安定	30秒

各処理工程に用いた処理液の組成は次の通りである。

(第1現像)

ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン	
酸5ナトリウム塩水溶液(45%)	10ml

~~5 ナトリウム塩水溶液 (4.5%)~~

亜硫酸カリウム・2水和物	3 5.0 g
臭化ナトリウム	2.2 g
チオシアン酸ナトリウム	1.0 g
沃化カリウム	4.5 mg
水酸化カリウム	4.5 g
ジエチレングリコール	1 2.0 ml
1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン	1.5 g
無水炭酸カリウム	1 4.0 g
重炭酸ナトリウム	1 2.0 g
ヒドロキノンスルホン酸カリウム	2 2.0 g

水を加えて1ℓとし、pH 9.6に調整

〔反転液〕

プロピオン酸	1 2.0 ml
無水塩化第1スズ	1.5 g
パラアミノフェノール	0.5 mg
水酸化ナトリウム	5.0 g
ニトリロー-N,N,N-トリメチレンホスホン酸	
5ナトリウム塩水溶液 (4.5%)	1 5.0 ml

~~6 ナトリウム塩水溶液 (4.5%)~~

水を加えて1ℓとし、pH 5.8に調整

〔免色現象液〕

ニトリロー-N,N,N-トリメチレンホスホン酸

5ナトリウム塩水溶液 (4.5%)	5.0 ml
リン酸 (85%)	7.0 ml
臭化ナトリウム	0.7 g
沃化カリウム	3 0.0 mg
水酸化カリウム	2 0.0 g
シトラシン酸	1.3 g
4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-m-トルイジンセスキサルフェート・1水和物	1 1.0 g
1,8-ヒドロキシ-3,6-ジチアオクタン	1.0 g

水を加えて1ℓとし、pH 1.7に調整

〔調整液〕

亜硫酸カリウム	1 5.0 g
エチレンジアミン・4酢酸	8.0 g

α-モノチオグリセロール	0.5 ml
--------------	--------

水を加えて1ℓとし、pH 6.2に調整

〔漂白液〕

硝酸カリウム	2 5.0 g
臭化カリウム	8 0.0 g
エチレンジアミン・4酢酸鉄(II)アンモニウム	1 1 0.0 g
臭化水素酸	3 0.0 ml
エチレンジアミン・4酢酸	4.0 g

水を加えて1ℓとし、pH 5.7に調整

〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	5 5.0 g
エチレンジアミン・4酢酸・2ナトリウム	0.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウム	7.5 g
水酸化ナトリウム	1.5 g

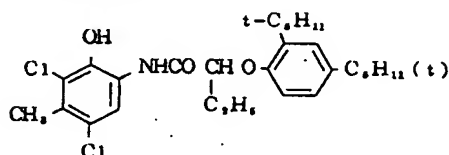
水を加えて1ℓとし、pH 6.6に調整

〔安定液〕

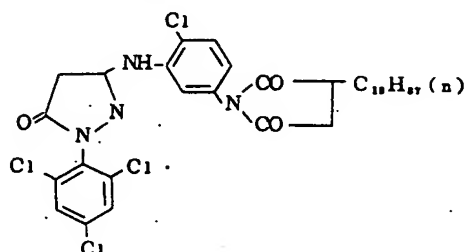
ホルマリン (35%)	6.0 ml
コニダックス (小西六写真工業株式会社製)	7.5 ml

水を加えて1ℓとする。

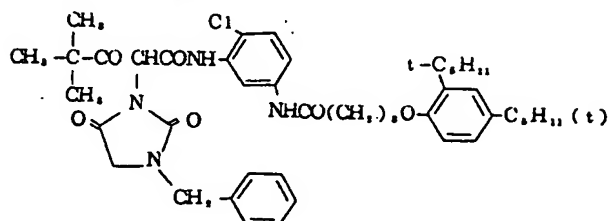
シアンカプラー (A)



マゼンタカプラー (B)



イエローカプラー (C)



第 6 表

第6層(保護層)	ゼラチン	
第5層(青感層)	イエローカプラー	1300 mg/㎡
	トリクレシルホスフェート	700 mg/㎡
	沃臭化銀(臭化銀0.5モル%)	200 mg/㎡
第4層(中間層)	ゼラチン	
第3層(緑感層)	マゼンタカプラー	600 mg/㎡
	トリクレシルホスフェート	200 mg/㎡
	塩臭化銀(臭化銀35モル%)	700 mg/㎡
第2層(中間層)	ゼラチン	
第1層(赤感層)	シアンカプラー	1400 mg/㎡
	ジブチルフタレート	700 mg/㎡
	塩臭化銀(臭化銀35モル%)	720 mg/㎡
支持体(トリアセチルセルローズ)		

以下余白

第 7 表

試 料	カプラー	ジブチルフタレート 添加量(mg/㎡)	カブリ	最 高 濃 度
16 比較例	シアンカプラー-A	700	0.08	2.97
17 "	比較カプラー(1) ¹⁾	0	0.07	2.89
18 "	"	350	0.06	2.76
19 "	比較カプラー(2) ¹⁾	0	0.07	2.45
20 本発明	C	350	0.06	3.08
21 "	C	0	0.05	3.07
22 "	E	0	0.06	3.10
23 "	K	350	0.06	3.13
24 "	C'	0	0.05	3.09
25 "	H'	350	0.06	3.11

1)、2) 実施例1で用いた比較カプラーと同じものを使用、第7表から明らかな様に本発明のポリマーカプラーは発色性がすぐれている。

以下余白

次に発色現像処理後の試料(16)~(25)について80℃でほぼ乾燥条件下で4週間保存後のシアン色素画像の濃度と初期濃度とを比較し、濃度低下率の測定結果を第8表に示す。

第 8 表

試 料	80℃、4週間	
	D _{1.0}	D _{max} ¹⁾
16 比較例	65%	66%
17 "	10%	12%
18 "	9%	12%
19 "	13%	11%
20 本発明	4%	5%
21 "	5%	5%
22 "	5.5%	4%
23 "	5%	4%
24 "	6%	4%
25 "	5%	5%

1) 最高濃度

第8表から明らかなように、本発明のポリマーシアンカプラーを用いた試料では、80℃、ほぼ乾燥状態で4週間保存した場合は全濃度域にわたって、濃度の低下の割合が著しく低く、きわめて良好な保存性を有していた。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 官 夫

 市之瀬
官 夫
印